

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年9月22日 (22.09.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/087180 A1

(51)国際特許分類⁷: A61K 7/00, 7/027

(21)国際出願番号: PCT/JP2005/002784

(22)国際出願日: 2005年2月22日 (22.02.2005)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2004-074665 2004年3月16日 (16.03.2004) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱鉛筆株式会社 (MITSUBISHI PENCIL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1408537 東京都品川区東大井五丁目23番37号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 坂西聰 (BAN-ZAI, Satoru) [JP/JP]; 〒3758501 群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式会社 群馬工場内 Gunma (JP).

(74)代理人: 藤本英介, 外 (FUJIMOTO, Eisuke et al.); 〒1000014 東京都千代田区永田町二丁目14番2号山王グランドビルディング3階317区 藤本特許法律事務所内 Tokyo (JP).

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54)Title: STICK COSMETIC AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

A1 (54)発明の名称: 棒状化粧料及びその製造方法

WO 2005/087180 A1
(57)Abstract: A stick cosmetic that while ensuring satisfactory coloring property and drawn-line density, enables free designing of application feeling from hardness to softness through the size and distribution of mesopores and the type of material, and that excels in mechanical properties (flexural strength, tensile strength, impact strength, etc.), realizing multicoloring. There is provided a stick cosmetic characterized in that a mesoporous material is used in its skeleton. Further, there is provided a process for producing the stick cosmetic, comprising synthesizing a mesoporous material at low temperature with the use of microwave heating and ultrasonic washing.

(57)要約: 十分な発色性、描線濃度を持ちながら、塗布感をメソ孔の大きさや分布、若しくは材料種によって、硬くも軟らくも自由に設定でき、機械的強度(曲げ強度、引張強度、衝撃強度等)にも優れると共に、多色化を可能とした棒状化粧料を提供するために、棒状化粧料をメソポーラス材料を骨格とすることを特徴とし、また、その製造方法としては、マイクロ波加熱と超音波洗浄によりメソポーラス材料を低温で合成することにより棒状化粧料を製造する。

明 細 書

棒状化粧料及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、主として化粧品用に使用する繰り出し容器用棒状化粧料、木軸用棒状化粧料、紙巻棒状化粧料等に関し、更に詳しくは、メソポーラス材料を骨格として含有させることにより、十分な発色性、描線濃度を持ちながら、塗布感をメソ孔の大きさや分布、若しくは材料種によって硬くも軟らくも自由に設定でき、機械的強度(曲げ強度、引張強度、衝撃強度等)にも優れると共に、多色化を可能とした棒状化粧料及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、棒状化粧料において、要求される重要特性としては、塗布感が良好で多色化でき描線の発色性が良く、機械的強度が強いことである。

[0003] これらを満たす棒状化粧料としては、例えば、シリコーン油、脂肪酸及び脂肪族アルコールからなる分子内分岐構造を有する凝固点0°C以下のエステル油、メチルハイドロジエンポリシロキサン処理顔料、並びに、固形油脂を必須成分として配合した棒状化粧料が知られている(例えば、特許文献1参照)。

この棒状化粧料においては、油脂やシリコーン油といった、油成分が含有しており、これらの材料が強度に強く影響するためにパウダリー(粉体を固めたような塗布感)で軟らかい良好な塗布感にすると、強度が低下してしまうという課題がある。

[0004] 一方、ワックス類を使用せず、パウダリーな塗布感を目指した棒状化粧料が研究されている。例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)等の水溶性の糊料を使用したもの(例えば、特許文献2参照)や、石膏を使用したもの(例えば、特許文献3参照)が知られている。

しかしながら、これらの結合材を使用した棒状化粧料では、結合材が極度に硬化してしまうため、肌への塗布感が非常に硬く、また、アイブロウやアイライナーなどの細いものにすると非常に脆く、十分な機械的強度を得るために結合材の量を増加させると、全く塗布できないものとなる。すなわち、パウダリーな使用感を得るために、ワッ

クス類の代わりにCMC等の水溶性の糊料や石膏を結合材に使用した棒状化粧料では十分な機械的強度と良好な塗布感を同時に満たすことは困難である。

[0005] 更に、ワックス類を使用せず、十分な機械的強度と良好な塗布感を同時に満たす棒状化粧料も研究されており、結合材に粘土を使用し、粘土を焼結させたもの(例えば、特許文献4参照)、気孔形成材を使用し、より多孔質な焼結体にしたもの(例えば、特許文献5参照)が知られている。

[0006] 上記特許文献4に開示される発明は、焼結処理を施すことにより多孔質の骨格を形成する粘土の焼結体中に、粉末状に分散含有された無機顔料を含有させた棒状化粧料であり、その多孔質とは、当該文献では、「気孔率は大きいほど使用時のタッチや塗布性が良くなる傾向にあり、また、気孔率が小さく緻密化すればするほど強度が大きくなる傾向にある。」と記載され、結局当該文献が開示するのは気孔率が50～90%程度の焼結体である。すなわち、粘土の焼結体では、十分な機械的強度は得られるものの硬く、肌に塗布することは困難であるが、多孔質の焼結体にすることにより、十分な機械的強度と良好な塗布感を同時に満たす棒状化粧料が得られるというものである。

[0007] しかしながら、良好な塗布感と十分な機械的強度とを同時に満たすためには、気孔率の調整が不可欠であるが、気孔率の調整は、上記特許文献4に記載されるように焼結処理時の温度や粘土と粉末状の顔料の使用割合をかえるだけであり、当該文献4に記載される好ましい50～90%程度の気孔率の焼結体を得ることは非常に困難である。

更に、上記特許文献5に開示される焼結気孔形成材を使用し、より多孔質な焼結体にしたものでは、十分な機械的強度と良好な塗布感を同時に満たす棒状化粧料が得られないものである。

[0008] 更にまた、良好な塗布感と十分な機械的強度とを同時に満たす棒状化粧料として、ベントナイト、スマクタイト、モンモリロナイト、ピーデライト、ノントライト、ヘクトライト及びサポナイトからなる群より選ばれた少なくとも1種を1～10重量%と無機の体质顔料及び無機の着色顔料を必須成分とし、これらを300～1000°Cの温度範囲で焼結して得た炭化物を全く残さない無機粉体及び水よりなる成形組成物を乾燥後300～1

000°Cの熱処理を施してなる棒状化粧料(例えば、特許文献6参照)が知られているが、上記と同様に粘土を焼結させて結合材としているため、軟らかい塗布感となるものに配合した場合には強度が弱くなってしまうという課題がある。

[0009] また、このように粘土を焼成して結合材とする場合、有機顔料や染料は変色してしまうため、無機顔料等の耐熱性の高い顔料しか使用することができないため、十分な多色化と発色性を得ることは困難であるという課題がある。

[0010] 他方、メソポーラス粉体を用いた化粧料として、開口の外殻に酸化ケイ素を配し、開口深さが50～300nmである塊状メソポーラス粉体(例えば、特許文献7参照)、酸化ケイ素を主成分とし、外径が20～200nmで、かつ、その長手方向にメソ孔が伸長していることを特徴とする棒状メソポーラス粉体(例えば、特許文献8参照)が知られている。

しかしながら、これらの文献に記載されるメソポーラス粉体は、棒状化粧料を対象とするものではなく、また、このような粉体を作製して、該粉体を固めるか、流体に練り込んで頬紅、ファンデーションなどの化粧料とする方法であるため、粉体を棒状に成形させ、形状を維持させることは困難であるという課題がある。

特許文献1:特公昭62-169714号公報(特許請求の範囲、実施例等)

特許文献2:特開昭59-44305号公報(特許請求の範囲、実施例等)

特許文献3:特開昭59-93014号公報(特許請求の範囲、実施例等)

特許文献4:特開昭61-176513号公報(特許請求の範囲、実施例等)

特許文献5:特開昭61-197507号公報(特許請求の範囲、実施例等)

特許文献6:特開平8-188518号公報(特許請求の範囲、実施例等)

特許文献7:特開平10-152317号公報(特許請求の範囲、実施例等)

特許文献8:特開平11-100208号公報(特許請求の範囲、実施例等)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記従来技術の課題等に鑑み、これを解消しようとするものであり、塗布感が軟らかく良好でありつつ機械的強度を維持し、かつ、鮮やかな発色性と濃度を有する多色化可能な棒状化粧料及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、上記従来の課題等を解決するために、鋭意研究を行った結果、少なくとも、芯体を構成する体質材等の粉体の表面や界面に、メソポーラス材料を骨格として含有させることにより、上記目的の棒状化粧料及びその製造方法が得られることを見い出し、本発明を完成するに至ったのである。

[0013] すなわち、本発明は、次の(1)～(6)に存する。

- (1) メソポーラス材料を骨格とすることを特徴とする棒状化粧料。
- (2) メソポーラス材料が酸化物セラミック、窒化物セラミック、磷酸化物セラミック、炭化物セラミック、珪酸化物セラミック、ホウ化物セラミックから選ばれる少なくとも1種である上記(1)記載の棒状化粧料。
- (3) メソポーラス材料が酸化物セラミック、窒化物セラミック、磷酸化物セラミック、炭化物セラミック、珪酸化物セラミック、ホウ化物セラミックから選ばれる少なくとも1種と有機物及び／又は金属との複合物である上記(1)記載の棒状化粧料。
- (4) メソポーラス材料のメソ孔が直径2nm～1000nmの範囲である上記(1)～(3)の何れか一つに記載の棒状化粧料。
- (5) 上記(1)～(4)の何れか一つに記載の棒状化粧料が化粧鉛筆である棒状化粧料。
- (6) 上記(1)～(5)の何れか一つに記載の棒状化粧料は、マイクロ波加熱により、又はマイクロ波加熱と超音波洗浄とにより、メソポーラス材料を低温で合成することにより製造されることを特徴とする棒状化粧料の製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、素材を成形させた後に、結合材となるメソポーラス材料が骨格として含有されることとなるので、十分な発色性、描線濃度を持ちながら、塗布感をメソ孔の大きさや分布、若しくは材料種によって硬くも軟らくも自由に設定でき、機械的強度(曲げ強度、引張強度、衝撃強度等)にも優れると共に、多色化を可能とした棒状化粧料及びその製造方法が提供される。

また、メソポーラス材料として、酸化物セラミック、窒化物セラミック、磷酸化物セラミック、炭化物セラミック、珪酸化物セラミック、ホウ化物セラミックから選ばれる少なくと

も1種を用いて、これらのセラミックを骨格としてなるものは、更にパウダリーで良好な塗布感が得られる棒状化粧料となる。

更に、本発明方法では、マイクロ波加熱又はマイクロ波加熱と超音波洗浄とによりメソポーラス材料を低温で合成するにより製造することができるため、様々な顔料を熱処理による劣化を発生させずに、使用することができ、発色が損なわれることも少ない棒状化粧料の製造方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下に、本発明の実施形態を詳しく説明する。

本発明の棒状化粧料は、メソポーラス材料を骨格とすることを特徴とするものであり、また、本発明の棒状化粧料の製造方法は、マイクロ波加熱により、又はマイクロ波加熱と超音波洗浄とにより、メソポーラス材料を低温で合成するにより製造されることを特徴とするものである。

[0016] 本発明の棒状化粧料は、上述の如く、メソポーラス材料を骨格とすることを特徴とするものであり、メソポーラス材料(原料)、体质材、顔料等の色材、界面活性剤などの原料(素材)を用いて成形させた後に、メソポーラス材料が骨格(結合材)として含有される構成となるものである。

まず、本発明において、用いるメソポーラス材料(原料)としては、一般的にメソポーラス材料に分類されているものであれば、特に限定されず、いずれも使用することができる。

例えば、酸化ケイ素を主材料としたメソポーラス材料(原料)を用いることができる。このメソポーラス材料の合成方法としては、酸化ケイ素源とテンプレートの組み合わせにより、以下の4種の合成方法1)ー4)が知られている。

[0017] 1) 米国特許第3556725号公報、特表平5-503499号公報、特開平8-34607号公報等に合成法が記載されている方法で、アモルファス酸化ケイ素粉末やアルキルシリケート水溶液、活性酸化ケイ素などを酸化ケイ素源とし、長鎖のアルキル基を有するアンモニウム塩、あるいはホスホニウム塩をテンプレートとして用い、アルカリ性領域で合成する方法である。

2) 特開平4-238810号公報等に記載されている方法で、酸化ケイ素源としてカ

ネマイトなどの層状珪酸塩を、テンプレートとして長鎖のアルキルアンモニウムカチオンなどを用い、イオン交換法により合成する方法である。

[0018] 3) 米国特許第5672556号公報等に記載されている方法で、酸化ケイ素源としてテトラエトキシシラン等のようなアルコキシドを用い、テンプレートとしてアルキルアミン等の界面活性剤を鋳型として用いる方法である。

4) H.Minakuchi,K.NakanishiらによってAnal.Chem.,69 3498-3501(1996)及びJ.Porous.Mater.,467-112(1997)で報告されている方法で酸化ケイ素源としてテトラエトキシシランやテトラメトキシシラン等のアルコキシシランを用い、テンプレートとして用いる水溶性高分子や界面活性剤と相分離させてメソポーラスシリカを得る方法である。

これらの合成法は、本発明の棒状化粧料の実施形態により適宜選択して使用することができる。

[0019] また、本発明に用いるメソポーラス材料(原料)には、種々のセラミック材料を用いることが可能であり、例えば、ケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウム等の金属の酸化物セラミック、窒化物セラミック、磷酸化物セラミック、炭化物セラミック、珪酸化物セラミック、ホウ化物セラミックのいずれも用いることができるが、これらは単独で用いることとなるが、2種以上を混合して用いることも可能であり、目的とする成形体の形状や成形方法によって適宜選択される。

[0020] 更に、上記セラミック材料に柔軟性や撥水性などの好ましい特性を更に付与せしめる点から、上記酸化物セラミック、窒化物セラミック、磷酸化物セラミック、炭化物セラミック、珪酸化物セラミック、ホウ化物セラミックから選ばれる少なくとも1種に有機物及び／又は金属を複合させたもの(複合物)も使用することができる。

有機物としては、例えば、メチル基やフェニル基を無機高分子中に複合させ、有機無機ハイブリット材料としたものや、ポリ塩化ビニル、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドンやメチルセルロース等の有機高分子を混合させ、有機無機ハイブリット材料としたもの等が挙げられ、物理特性や成形条件等を考慮して適宜選択することができるがこれらに限定されるものではない。

また、金属としては、例えば、メソポーラス材料の合成時に、Ti、Zr、Ce、Sr、V、W

、Mo等の金属カチオン、それらのオキシ金属アニオン及びフルオロ金属アニオンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属イオンを含有させることにより、防錆皮膜を形成させたものや、Pt等の触媒金属を含有させることにより触媒機能を持たせたもの等が挙げられ、付加したい特性や物理条件を考慮して適宜選択することができるがこれらに限定されるものではない。

[0021] これらのメソポーラス材料(原料)の含有量としては、棒状化粧料配合組成物全量に対して、好ましくは、0.1～50重量%、更に好ましくは、0.1～20重量%とすることが望ましい。

このメソポーラス材料(原料)の含有量が0.1重量%未満であると、成形時の造形性や均質性等が著しく損なわれ、一定形状の成形体を得ることは難しくなり、また、該成形体の強度も著しく弱いものとなる。一方、メソポーラス材料(原料)の含有量が50重量%を超えると、強度は高くなるが、硬くて塗布できなくなったり、磨耗しづらくなるなどの弊害が生じる。

[0022] 本発明の棒状化粧料に使用される体質材としては、従来の棒状化粧料に使用されているものであれば、特に限定されるものではなく、いずれも使用することができる。例えば、窒化ホウ素、カオリン、タルク、マイカ、炭酸カルシウム等の白色系体質材や、棒状化粧料の色相によっては、有色系の体質材も使用することができ、当然これら数種類の混合物も使用できる。特に、好ましくは、その物性、形状から窒化ホウ素、カオリン、タルクが挙げられる。更には、前記メソポーラス材料も体質材となり得るものである。

[0023] 本発明に用いられる界面活性剤としては、一般的に界面活性剤に分類されているものであればいずれも使用することができ、イオン型界面活性剤であっても非イオン型界面活性剤であっても使用することができる。

イオン型界面活性剤としては、例えば、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等のアニオン界面活性剤や、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルピリジウム塩等のカチオン界面活性剤や、アミノ酸型、ベタイン型、スルホン酸塩型、リン酸エステル塩型などの各両性界面活性剤などが挙げられ、非イオン型界面活性剤としてはポリエチレングリコール型、多価アルコール型が挙げ

られるが、必ずしもこれに限定されるものではない。これらの界面活性剤は、単独で、又は2種以上混合して用いることができる。

[0024] 本発明に用いられる色材としては、例えば、酸化チタン、鉄黒、カーボンブラック、紺青、群青、青色1号、弁柄、黄酸化鉄、酸化クロム、水酸化クロム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化コバルト、魚鱗箔、オキシ塩化ビスマス、雲母チタン、青色2号、青色404号、赤色2号、赤色3号、赤色102号、赤色104号、赤色105号、赤色106号、黄色4号、黄色5号、緑色3号等の顔料等が挙げられ、これらは単独で、又は2種以上混合して用いることができる。

[0025] 本発明の棒状化粧料は、上記メソポーラス材料(原料)、体质材、顔料等の色材、界面活性剤などを混練し、この混練物を所定形状に成形後、焼成の他、溶剤による溶出とマイクロ波加熱などを用いる低温プロセスにより結合材となるメソポーラス材料が骨格として含有される棒状化粧料が製造されることとなる。

具体的には、メソポーラス材料(原料)[メソポーラス材料形成用の溶液を含む]、体质材、顔料等の色材、界面活性剤などの原料(配合組成物)を混練し、この混練物を押出機にて細線状に押出成形し、乾燥後、マイクロ波加熱により、又は水(蒸留水、精製水)等で超音波洗浄した後にマイクロ波加熱をすることにより、テンプレートの除去及び結合材となるメソポーラス材料が骨格として含有される目的の棒状化粧料が製造することができる。なお、マイクロ波加熱の条件(周波数、照射時間等)は棒状化粧料の用途、形状、原料種等により変動するが、直径2mm程度の棒状化粧料であれば、0.30～30GHz、5g程度でサンプルを700Wで0.5～3分間程度である。

[0026] 本発明では、上述の如く、マイクロ波加熱又はマイクロ波加熱と超音波洗浄とによりメソポーラス材料を低温(100°C以下)で合成することにより製造することができるため、耐熱性の低い顔料を含む様々な顔料を熱処理による劣化を発生させずに、使用することができ、発色が損なわれることも少ない十分な多色化と鮮やかな発色性を有する棒状化粧料が製造されることとなる。

得られる棒状化粧料におけるメソポーラス材料のメソ孔は、塗布感が軟らかく良好であり、機械的強度を維持しつつ、鮮やかな発色性と濃度を有する棒状化粧料を得る点から、直径が2nm～1000nmの範囲、好ましくは、50～500nmとなるものが望

ましい。なお、上記メソ孔の測定(後述する実施例を含む)は、水銀圧入式の細孔分布測定装置(ユアサアイオニック社製)により測定することができる。

[0027] このように構成される本発明では、素材を成形させた後に、結合材となるメソポーラス材料が骨格として含有されることとなるので、十分な発色性、描線濃度を持ちながら、塗布感をメソ孔の大きさや分布、若しくは材料種によって硬くも軟らくも自由に設定でき、機械的強度(曲げ強度、引張強度、衝撃強度等)にも優れると共に、多色化を可能とした棒状化粧料及びその製造方法が得られるものとなる。

得られる棒状化粧料は、繰り出し容器用棒状化粧料、木軸用棒状化粧料、紙巻棒状化粧料等に好適に適用することができ、特に化粧鉛筆として好適に適用することができる。

実施例 1

[0028] 次に、実施例及び比較例により本発明を更に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0029] (実施例1)

イオン交換水300g、界面活性剤としてのセチルトリメチルアンモニウムプロミド300g、0.1mol/lのHClを25g入れ、30°Cで、30分間攪拌を行った(溶液1)。次いで、Si源としてのテトラエチルオルソシリケート(TEOS)50gと、Ti源としてのチタンイソプロポキシド50gとの混合液を上記溶液1に加え、30°Cで2時間攪拌し、メソポーラス材料形成用の溶液Aを調製した。この溶液Aを用いて下記配合組成物及び下記製法により棒状化粧料を得た。

[0030] 配合組成物:

溶液A	30.0重量%
紺青	24.0重量%
酸化チタン	6.0重量%
カオリン	20.0重量%
窒化ホウ素	20.0重量%

上記配合組成物を混練し、この混練物を押出機にて細線状に押出成形し、空气中50°Cで24時間乾燥後、蒸留水で1時間超音波洗浄した後、マイクロ波加熱(2.45

GHz・700W)を3分間行い、直径2.0mmの水色棒状化粧料を得た。

[0031] (実施例2)

3号珪酸ソーダ($\text{SiO}_2 = 29.1\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O} = 9.45\%$)20gをイオン交換水100gで希釈し、予めII+型にしておいたカチオノン交換樹脂(アンバーライト IR-120B)を充填したカラム中を通過させて活性シリカ100gを回収した。一方、オクタデシルトリメチルアンモニウム塩化物5.6gを溶解した水溶液を作製し、前記活性シリカゾルを少しづつ加えて全量を約5時間混合し、メソポーラス材料形成用の溶液Bを調製した。この溶液Bを用いて下記配合組成物及び下記製法により棒状化粧料を得た。

[0032] 配合組成物:

溶液B	30.0重量%
紺青	14.0重量%
酸化チタン	6.0重量%
カオリン	30.0重量%
窒化ホウ素	20.0重量%

上記配合組成物を混練し、この混練物を押出機にて細線状に押出成形し、空气中50°Cで24時間乾燥後、100°Cまで昇温して5時間乾燥し、更に蒸留水で1時間超音波洗浄した後、マイクロ波加熱(2.45GHz・700W)を3分間行い、直径2.0mmの水色棒状化粧料を得た。

[0033] (実施例3)

テトラエトキシシラン50gをエタノール50gで希釈し、ポリエチレングリコール(平均分子量400)を50g徐々に滴下し、1時間混合後、0.1N-HCL水溶液を100g滴下して6時間混合し、メソポーラス材料形成用の溶液Cを調製した。この溶液Cを用いて下記配合組成物及び下記製法により棒状化粧料を得た。

[0034] 配合組成物:

溶液C	30.0重量%
紺青	20.0重量%
酸化チタン	5.0重量%
カオリン	15.0重量%

窒化ホウ素 30. 0重量%

上記配合組成物を混練し、この混練物を押出機にて細線状に押出成形し、空気中80°Cで24時間乾燥後、更に蒸留水で超音波洗浄を1時間、マイクロ波加熱(2. 45GHz・700W)を3分間行い、直径2. 0mmの水色棒状化粧料を得た。

[0035] (実施例4)

テトラエトキシシラン50gをエタノール50gで希釈し、ポリエチレングリコール(平均分子量400)を100g徐々に滴下し、1時間混合後、0. 1N-HCL水溶液を100g滴下して6時間混合し、メソポーラス材料形成用の溶液Dを調製した。この溶液Dを用いて下記配合組成物及び下記製法により棒状化粧料を得た。

[0036] 配合組成物:

溶液D 30. 0重量%

紺青 20. 0重量%

酸化チタン 5. 0重量%

カオリン 15. 0重量%

窒化ホウ素 30. 0重量%

上記配合組成物を混練し、この混練物を押出機にて細線状に押出成形し、空気中80°Cで24時間乾燥後、更に蒸留水で超音波洗浄を1時間、マイクロ波加熱(2. 45GHz・700W)を3分間行い、直径2. 0mmの水色棒状化粧料を得た。

[0037] (実施例5)

テトラエトキシシラン50gをエタノール50gで希釈し、ポリエチレングリコール(平均分子量600)を100g徐々に滴下し、1時間混合後、0. 1N-HCL水溶液を100g滴下して6時間混合し、メソポーラス材料形成用の溶液Eを調製した。この溶液Eを用いて下記配合組成物及び下記製法により棒状化粧料を得た。

[0038] 配合組成物:

溶液E 30. 0重量%

紺青 20. 0重量%

酸化チタン 5. 0重量%

カオリン 15. 0重量%

窒化ホウ素 30. 0重量%

上記配合組成物を混練し、この混練物を押出機にて細線状に押出成形し、空気中80°Cで24時間乾燥後、更に蒸留水で超音波洗浄を1時間、マイクロ波加熱(2. 45GHz・700W)を3分間行い、直径2. 0mmの水色棒状化粧料を得た。

[0039] (実施例6)

テトラエトキシシラン50gをエタノール50gで希釈し、ポリエチレングリコール(平均分子量1000)を100g徐々に滴下し、1時間混合後、0. 1N-HCL水溶液を100g滴下して6時間混合し、メソポーラス材料形成用の溶液Fを調製した。この溶液Fを用いて下記配合組成物及び下記製法により棒状化粧料を得た。

[0040] 配合組成物:

溶液F 30. 0重量%

紺青 20. 0重量%

酸化チタン 5. 0重量%

カオリン 15. 0重量%

窒化ホウ素 30. 0重量%

上記配合組成物を混練し、この混練物を押出機にて細線状に押出成形し、空気中80°Cで24時間乾燥後、更に蒸留水で超音波洗浄を1時間、マイクロ波加熱(2. 45GHz・700W)を3分間行い、直径2. 0mmの水色棒状化粧料を得た。

[0041] (実施例7)

テトラエトキシシラン50gをエタノール50gで希釈し、ポリエチレングリコールラウリルエーテルを100g徐々に滴下し、1時間混合後、0. 1N-HCL水溶液を100g滴下して6時間混合し、メソポーラス材料形成用の溶液Gを調製した。この溶液Gを用いて下記配合組成物及び下記製法により棒状化粧料を得た。

[0042] 配合組成物:

溶液G 30. 0重量%

紺青 20. 0重量%

酸化チタン 5. 0重量%

カオリン 30. 0重量%

窒化ホウ素 15. 0重量%

上記配合組成物を混練し、更に3本ロールで分散した後、押出機にて細線状に押出成形し、空気中80°Cで24時間乾燥後、更に蒸留水で超音波洗浄を1時間、マイクロ波加熱(2. 45GHz・700W)を3分間行い、直径2. 0mmの水色棒状化粧料を得た。

[0043] (実施例8)

配合組成物：

溶液G(実施例7) 30. 0重量%

青色1号 5. 0重量%

群青 10. 5重量%

酸化チタン 8. 0重量%

カオリン 26. 5重量%

窒化ホウ素 20. 0重量%

上記配合組成物を混練し、押出機にて細線状に押出成形し、更に、マイクロ波加熱(2. 45GHz・700W)を3分間行い、直径2. 0mmの水色棒状化粧料を得た。

[0044] (実施例9)

配合組成物：

テトラエトキシシラン 10. 0重量%

0. 1mol%—NaOH水溶液 1. 0重量%

ポリエチレングリコールラウリルエーテル 30. 0重量%

チタン被覆マイカ 30. 0重量%

紺青 10. 0重量%

カオリン 19. 0重量%

上記配合組成物を混練し、押出機にて細線状に押出成形し、空気中で80°Cまで昇温して72時間乾燥し、更に、マイクロ波加熱(2. 45GHz・700W)を3分間行い、直径2. 0mmの水色パール棒状化粧料を得た。

[0045] (実施例10)

配合組成物：

チタンイソプロポキシド	10. 0重量%
0. 1mol%—NaOH水溶液	1. 0重量%
ポリエチレングリコールラウリルエーテル	30. 0重量%
チタン被覆マイカ	30. 0重量%
紺青	10. 0重量%
カオリン	19. 0重量%

上記配合組成物を混練し、押出機にて細線状に押出成形し、空气中で50°Cまで昇温して100時間乾燥し、更に、マイクロ波加熱(2. 45GHz・700W)を3分間行い、直径2. 0mmの水色パール棒状化粧料を得た。

[0046] (比較例1)

配合組成物：

テトラエトキシシラン縮合体	50. 0重量%
窒化ホウ素	30. 0重量%
塩化ビニル	20. 0重量%

上記配合組成物を2本ロールで混練し、更に3本ロールで分散した後、この混練物をスクリュー型押出機にて細線状に押出成形し、窒素雰囲気中で700°Cまで昇温して5時間焼成し、炭素残さ物を含む黒色焼成芯体を得た。更に、空気雰囲気中で700°Cまで昇温して5時間焼成し、更に窒素雰囲気中で1000°Cまで昇温して5時間焼成し、白色芯体を得た。次に、水色インキを含浸させて、直径2. 0mmの水色棒状化粧料を得た。

[0047] (比較例2)

配合組成物：

テトラエトキシシラン縮合体	20. 0重量%
0. 1mol%—NaOH水溶液	1. 0重量%
窒化ホウ素	39. 0重量%
群青	28. 0重量%
酸化チタン	12. 0重量%

上記配合組成物を混練し、押出機にて細線状に押出成形し、空气中で80°Cで24

時間乾燥後、窒素中で700°Cまで昇温して5時間焼成し、直径2.0mmの水色パール棒状化粧料を得た。

[0048] (比較例3)

配合組成物：

チタンイソプロポキシド縮合体	20.0重量%
0.1mol%—NaOH水溶液	1.0重量%
窒化ホウ素	39.0重量%
群青	28.0重量%
酸化チタン	12.0重量%

上記配合組成物を混練し、押出機にて細線状に押出成形し、空气中で80°Cで24時間乾燥後、窒素中で700°Cまで昇温して5時間焼成し、直径2.0mmの水色パール棒状化粧料を得た。

[0049] (比較例4)

配合組成物：

チタン被覆マイカ	20.0重量%
窒化ホウ素	40.0重量%
カオリン	9.0重量%
マイクロクリスタリンワックス	1.0重量%
流動パラフィン	10.0重量%
パーフルオロポリエーテル	10.0重量%
紺青	10.0重量%

上記配合組成物を混合、分散し、押出機にて細線状に押出成形し、空气中で50°Cで24時間乾燥し、直径2.0mmの水色パール棒状化粧料を得た。

[0050] 上記実施例1～10及び比較例1～5で得られた各棒状化粧料(芯体)のメソ孔径、成形性、機械的強度、描線色(発色性)、官能評価による塗布感の評価を行った。

なお、機械的強度は、支点間20mm、速度5mm/minの条件で三点曲げ強度試験を各芯20本を行い、比較例1の折損荷重(7N)を100とした比率で表し、平均数値が高いほど機械的強度に優れていることを示す。また、描線色と塗布感の評価は

木軸に組み込んだ鉛筆の形状で評価を行った。

これらの結果を下記表1に示す。

[0051] [表1]

	メソ孔径	成形性	機械的強度	発色性	塗布感
実施例1	50 nm	良好	120	良好な発色	サラサラ
実施例2	100 nm	極めて良好	130	良好な発色	サラサラ
実施例3	300 nm	極めて良好	200	良好な発色	サラサラ
実施例4	300 nm	良好	160	良好な発色	サラサラ
実施例5	400 nm	良好	152	良好な発色	サラサラ
実施例6	500 nm	極めて良好	145	良好な発色	サラサラ
実施例7	100 nm	良好	120	良好な発色	サラサラ
実施例8	100 nm	良好	115	強い発色	滑らか
実施例9	100 nm	良好	110	良好な発色	滑らか
実施例10	100 nm	良好	105	良好な発色	滑らか
比較例1	—*1	良好	100	くすんでいる	サラサラ
比較例2	—*1	悪い(崩壊)	80	良好な発色	崩れやすい
比較例3	—*1	悪い(崩壊)	65	良好な発色	崩れやすい
比較例4	—*1	普通	30	普通	ぬるぬる

* 1 : ほとんどなし又はほとんど見られない (=測定不能)

[0052] 上記表1の結果から明らかなように、本発明範囲の1～8の棒状化粧料は、磨耗し易く、サラサラした塗布感が得られると同時に極めて発色性が良く機械的強度にも優れていることが判った。また、チタン被覆マイカを配合した実施例9及び10もパール感を失うことなく、発色の良いパール棒状化粧料が得られると共に、これらは成形性に優れていることが判った。

更に、実施例3～6の棒状化粧料を比較考察すると、有機テンプレートの配合量や分子量を変化させることによって、強度、磨耗量、塗布感を自由に設定でき、容易に目的とする棒状化粧料に合わせた特性を發揮することが可能となることが判った。

これに対して、本発明範囲外の比較例1～3は、無機高分子を結合材・成形助剤として用いているため、成形性を良くするため無機高分子を重縮合して粘度を高めたり配合を多くしたりすると、磨耗量、濃度が減少し、また、磨耗量、濃度を多くするため、無機高分子の粘度を下げたり配合量を減らしたりすると、成形性が悪くなってしまった。

また、比較例4に示したように、無機高分子の代わりにワックスを用いると、ワックスの

ぬるつとした塗布感が発現し、結果としてサラサラした塗布感は失われてしまった。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明では、塗布感が軟らかく良好でありつつ、機械的強度を維持し、かつ、鮮やかな発色性と濃度を有する多色化可能な棒状化粧料及びその製造方法が得られるので、例えば、アイシャドー、アイライナーなどに好適に用いることができる。

請求の範囲

- [1] メソポーラス材料を骨格とすることを特徴とする棒状化粧料。
- [2] メソポーラス材料が酸化物セラミック、窒化物セラミック、燐酸化物セラミック、炭化物セラミック、珪酸化物セラミック、ホウ化物セラミックから選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の棒状化粧料。
- [3] メソポーラス材料が酸化物セラミック、窒化物セラミック、燐酸化物セラミック、炭化物セラミック、珪酸化物セラミック、ホウ化物セラミックから選ばれる少なくとも1種と有機物及び／又は金属との複合物である請求項1記載の棒状化粧料。
- [4] メソポーラス材料のメソ孔が直径2nm～1000nmの範囲である請求項1～3の何れか一つに記載の棒状化粧料。
- [5] 請求項1～4の何れか一つに記載の棒状化粧料が化粧鉛筆である棒状化粧料。
- [6] 請求項1～5の何れか一つに記載の棒状化粧料は、マイクロ波加熱により、又はマイクロ波加熱と超音波洗浄とにより、メソポーラス材料を低温で合成することにより製造されることを特徴とする棒状化粧料の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002784

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ A61K7/00, 7/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A61K7/00, 7/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Caplus (STN), JMEDPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-212211 A (Director General of National Institute for Research in Inorganic Materials of Science and Technology Agency), 11 August, 1998 (11.08.98), Claim 2; Par. Nos. [0018], [0019], [0024]; examples 3, 5 (Family: none)	1-2, 4-5 3, 6
X	JP 11-100208 A (Shiseido Co., Ltd.), 13 April, 1999 (13.04.99), Claim 1; example of blending 12 (Family: none)	1-2, 4-5 3, 6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
19 May, 2005 (19.05.05)Date of mailing of the international search report
07 June, 2005 (07.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002784

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-106324 A (Shiseido Co., Ltd.), 20 April, 1999 (20.04.99), Claims 1, 6; example of blending 1 (Family: none)	1-2, 4-5 3, 6
X	JP 2-172902 A (Tombow Pencil Co., Ltd.), 04 July, 1990 (04.07.90), Claim 1; page 1, right column, lines 14 to 15; page 2, upper left column, lines 3 to 5 (Family: none)	1-2, 4-5 3, 6
Y	Tsuyoshi KIJIMA et al., "Bunshi Tensha ni yoru Mukit Gosei -Kozo · Keitai no Nano Seigyo no Shinten", Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, 2001, Vol.8, pages 3 to 16	3, 6
Y	D.S. Kim et al. "Microwave synthesis of micro-mesoporous composite material", Studies in Surface Science and Catalysis, 2000, Vol.129, pages 107 to 116	3, 6
Y	Kang Kyoung-Ku et al., "Microwave preparation of a titanium-substituted mesoporous molecular sieve", Catalysis Letters, 1999, Vol.59(1), pages 45 to 49	3, 6
A	WO 2002/98998 A1 (Henkel KG. Auf Aktien), 12 December, 2002 (12.12.02), & JP 2004-530027 A & EP 139278 A & DE 10126966 A	1-2, 4-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002784

For the following reason, claims 1-6 fail to satisfy the requirement of clarity pursuant to PCT Article 6.

The "mesoporous material" stated in these claims is not defined in the description. Further, as in the description there are expressions "mesoporous material (raw material)", "mesoporous material (raw material) [including solution for formation of mesoporous material]", etc. other than "mesoporous material", the terminology is not unified. Consequently, it is unclear what is meant by the term "mesoporous material" used in each of these claims.

Although there is an expression "mesoporous material as a skeleton" in claim 1, what is meant by the "skeleton" of the stick cosmetic, in what particular form the mesoporous material is present in the stick cosmetic, etc. are unclear in view of this expression. Consequently, the stick cosmetic of claim 1 cannot be clearly grasped.

In claim 6, there is recited "a process for producing a stick cosmetic, characterized in that the stick cosmetic is produced by synthesizing a mesoporous material at low temperature". However, from what raw material the mesoporous material is synthesized is unclear in view of this recitation, and the production process of claim 6 cannot be grasped. Additionally, taking into account the detailed description of invention, it is interpreted that the stick cosmetic contains elements other than the mesoporous material, that the production process therefor includes steps other than the synthesis of mesoporous material at low temperature, and that the stick cosmetic cannot be produced only through the synthesis of mesoporous material at low temperature, the production process for the stick cosmetic is unclear in view of the above recitation.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.⁷ A61K7/00, 7/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.⁷ A61K7/00, 7/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus(STN), JMEDPlus(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-212211 A (科学技術庁無機材質研究所長), 1998.08.11,	1-2, 4-5
Y	請求項2、【0018】、【0019】、【0024】、実施例3、実施例5参照 (ファミリーなし)	3, 6
X	JP 11-100208 A (株式会社資生堂), 1999.04.13,	1-2, 4-5
Y	請求項1、配合例12参照 (ファミリーなし)	3, 6

□ C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.05.2005

国際調査報告の発送日

07.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

榎原 貴子

4C 9444

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-106324 A (株式会社資生堂), 1999.04.20,	1-2, 4-5
Y	請求項1、6、配合例1参照 (ファミリーなし)	3, 6
X	JP 2-172902 A (株式会社トンボ鉛筆), 1990.07.04,	1-2, 4-5
Y	請求項1、第1頁右欄第14-15行、第2頁上左欄第3-5行参照 (ファミリーなし)	3, 6
Y	木島剛他, 「分子転写による無機合成—構造・形態のナノ制御法の進展」, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, 2001, vol. 8, p. 3-16	3, 6
Y	D.S.Kim et al, 'Microwave synthesis of micro-mesoporous composite material,' Studies in Surface Science and Catalysis, 2000, vol. 129, p. 107-116	3, 6
Y	Kang Kyoung-Ku et al, 'Microwave preparation of a titanium-substituted mesoporous molecular sieve,' Catalysis Letters, 1999, vol. 59(1), p. 45-49	3, 6
A	WO 2002/98998 A1 (Henkel Kommanditgesellschaft Auf Aktien), 2002.12.12 & JP 2004-530027 A & EP 139278 A & DE 10126966 A	1-2, 4-5

以下の点で、請求の範囲 1－6 は PCT 6 条における明確性の要件を欠いている。

- ・各請求の範囲に記載された「メソポーラス材料」について、明細書には定義がなく、且つ明細書には「メソポーラス材料」の他に、「メソポーラス材料（原料）」、「メソポーラス材料（原料）【メソポーラス材料形成用の溶液を含む】」等の記載があって用語が統一されていないから、各請求の範囲に記載された「メソポーラス材料」が何を指す用語であるか不明である。
- ・請求の範囲 1 には「メソポーラス材料を骨格とする」と記載されているが、前記記載では棒状化粧料の「骨格」とは何か、メソポーラス材料は当該棒状化粧料において具体的にどのように存在するのか等が不明であり、請求の範囲 1 に係る棒状化粧料を明確に把握することができない。
- ・請求の範囲 6 には「棒状化粧料はメソポーラス材料を低温で合成することにより製造されることを特徴とする棒状化粧料の製造方法」と記載されているが、前記記載ではメソポーラス材料が何を原料として合成されるのか不明であり、請求の範囲 6 に係る製造方法が把握できない。加えて、発明の詳細な説明を参照すると、棒状化粧料はメソポーラス材料以外の要素も含んでおり、且つその製造方法はメソポーラス材料を低温で合成する以外の工程も含んでおり、単にメソポーラス材料を低温で合成するのみでは棒状化粧料を製造し得ないと解されるから、前記記載では棒状化粧料の製造方法が不明である。